

JP99/2273 11.06.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENTREC'D 30 JUL 1999
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 5月28日

E U

出願番号

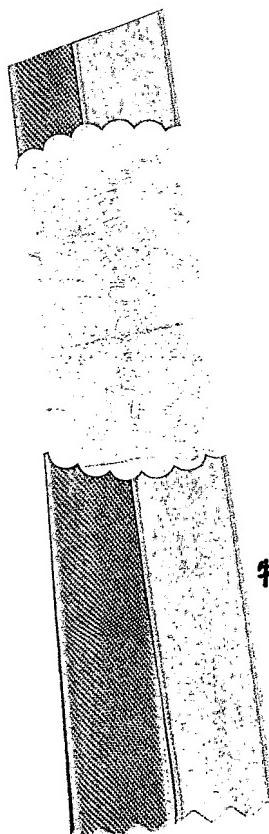
Application Number:

平成10年特許願第147809号 ✓

出願人

Applicant(s):

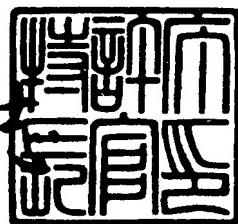
鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山達志



出証番号 出証特平11-3046299

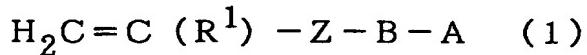
【書類名】 特許願
【整理番号】 KEN-3483
【提出日】 平成10年 5月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 20/18
【発明の名称】 重合体及び重合体の製造方法
【請求項の数】 29
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
【氏名】 中川 佳樹
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
【氏名】 木村 勝彦
【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 古田 武
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体及び重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式1：



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基、Zは2価の有機基、A及びBはそれぞれ重合体ブロックを表す。)

で表されるブロック共重合体(I)をリビングカチオン重合系に添加して製造されるブロック共重合体。

【請求項2】一般式1において R^1 が水素である場合の請求項1記載のブロック共重合体。

【請求項3】ブロック共重合体(I)において、重合体ブロックAおよびBが、それぞれ、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体、アクリロニトリル系重合体から選ばれることを特徴とする請求項1、2記載の重合体。

【請求項4】ブロック共重合体(I)において、重合体ブロックAがスチレン系重合体、重合体ブロックBがアクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～3記載の重合体。

【請求項5】ブロック共重合体(I)において、重合体ブロックAがメタクリル系重合体、重合体ブロックBがアクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～3記載の重合体。

【請求項6】ブロック共重合体(I)において、重合体ブロックAがメタクリル系重合体、重合体ブロックBがスチレン系重合体であることを特徴とする請求項1～3記載の重合体。

【請求項7】ブロック共重合体(I)の重合体の数平均分子量が、500～100000である請求項1～6記載の重合体。

【請求項8】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重合体(I)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が1.8以下である請求項1～7記載の重合体。

【請求項9】ブロック共重合体(I)が、制御ラジカル重合により製造され

たことを特徴とする請求項1～8記載の重合体。

【請求項10】ブロック共重合体(I)が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項9記載の重合体。

【請求項11】ブロック共重合体(I)を製造する際の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体である場合の請求項10記載の重合体。

【請求項12】ブロック共重合体(I)を製造する際の触媒とする金属錯体が銅錯体である場合の請求項11記載の重合体。

【請求項13】ブロック共重合体(I)が、連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項9記載の重合体。

【請求項14】ブロック共重合体(I)が、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として製造されたことを特徴とする請求項10記載の重合体。

【請求項15】ブロック共重合体(I)が、アリルハロゲン化物を開始剤として製造されたことを特徴とする請求項14記載の重合体。

【請求項16】ブロック共重合体(I)が、一般式2

$$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{X}) \quad (2)$$

 (式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

で表される末端構造を有するビニル系重合体のハロゲン基をアルケニル基含有置換基に変換することにより製造されたことを特徴とする請求項1～15記載の重合体。

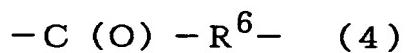
【請求項17】ブロック共重合体(I)が、一般式3：

$$\text{M}^+ \text{O}^- - \text{R}^4 - \text{C}(\text{R}^5) = \text{CH}_2 \quad (3)$$

(式中、 R^4 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよ

い炭素数1～20の2価の有機基を表す。R⁵は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。M⁺は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで、一般式2の末端ハロゲンを置換することにより製造されることを特徴とする請求項16記載の重合体。

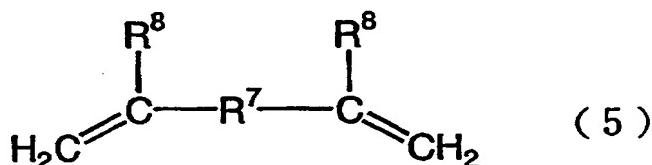
【請求項18】アルケニル基含有オキシアニオンは、一般式3において、R⁴が、下記一般式4で表される2価の有機基であるものである請求項17記載の製造方法。



(式中、R⁶は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す。)

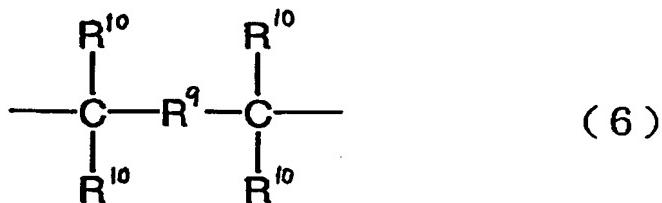
【請求項19】ブロック共重合体(I)が、リビングラジカル重合中のあるいは重合終了後に一般式5:

【化1】



{R⁷は炭素数1～20のアルキル基あるいは一般式6:

【化2】

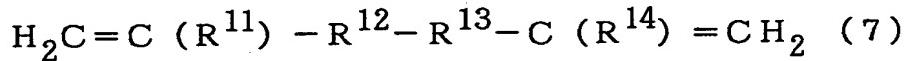


(上の式中、R⁹は酸素原子、窒素原子あるいは炭素数1～20の有機基、R¹⁰は水素原子あるいはメチル基であり同じでも異なっていてもよい)の構造を持つ基であり、且つ、R⁸は水素原子あるいはメチル基である}

で示される化合物を添加することにより製造されることを特徴とする請求項1～14記載の重合体。

【請求項20】ブロック共重合体(I)が、リビングラジカル重合の重合中あるいは重合終了後にラジカル重合性の高いアルケニル基とラジカル重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を添加することにより製造されることを特徴とする請求項1～14記載の重合体。

【請求項21】ラジカル重合性の高いアルケニル基とラジカル重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物が一般式7で示される化合物である請求項20記載の重合体。



(式中、 R^{11} 、 R^{14} は水素またはメチル基、 R^{12} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、またはortho-、meta-、para-フェニレン基、 R^{13} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

【請求項22】リビングカチオン重合で製造される重合体鎖のガラス転移点が25℃以下であることを特徴とする請求項1～21の重合体。

【請求項23】ブロック共重合体(I)を、イソブチレンのリビングカチオン重合系に添加することを特徴とする請求項22の重合体。

【請求項24】リビングカチオン重合が2官能以上の開始剤から開始することを特徴とする請求項1～23の重合体。

【請求項25】リビングカチオン重合が、塩化メチレンを含まない溶媒中で実施されることを特徴とする請求項1～24の重合体。

【請求項26】リビングカチオン重合が、トルエンを含有する溶媒中で実施されることを特徴とする請求項25の重合体。

【請求項27】A-B-C-B-A(A、Bは上記と同じ、Cはイソブチレン系重合体)の構造を持つ請求項1～26記載の重合体。

【請求項28】請求項1～27記載の重合体を主成分とする熱可塑性エラストマー。

【請求項29】請求項1～27記載の重合体を主成分とする耐衝撃性改良材

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は末端にアルケニル基を有するブロック共重合体をリビングカチオン重合系に添加することにより3つ以上の重合体ブロックを持つブロック共重合体を製造する方法、その重合体及びその用途に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

異なる種類の重合体ブロックが結合したブロック共重合体は、一般に異なるモノマーを連続して重合することにより製造される。これまでに様々な重合法が開発され、それらを利用したブロック共重合体の製造の試みが行われている。しかし、カチオン重合を利用した場合は、成長種であるカルベニウムイオンが不安定なため、重合の制御は困難であった。近年、カチオン重合の成長カルベニウムイオンの異性化や連鎖移動反応、停止反応を抑えた、いわゆるリビングカチオン重合の例が報告された。例えば、東村ら (Macromolecules, 17, 265, 1984) はヨウ化水素とヨウ素を組み合わせた開始剤を用いてビニルエーテルを重合し、カチオンリビング重合が可能であることを報告している。しかし、この開始剤による重合は、電子供与性の大きいアルコキシ基を持つカチオン重合性に富む単量体に限定されることや、また、開始剤が不安定であり、取り扱いも煩雑であるなど種々の問題があった。

【0003】

一方、ケネディら (特開昭62-48704、特開昭64-62308) は、有機カルボン酸やエステル類あるいはエーテル類を開始剤として、ルイス酸と組み合わせて、イソブチレンなどのオレフィン単量体を重合し、オレフィン単量体においてもカチオンリビング重合が可能であることを示した。この方法は、いくつかの改良がなされ、日本ゼオン (特公平7-59601) により、アミン類の添加により連続的なモノマー添加でブロック共重合体を得ることに成功している。この方法では塩化メチレンとヘキサンからなる混合溶媒中で、

イソブチレン重合体とステレン重合体からなるイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法が示されている。しかしながら、これら炭素数1又は2のハロゲン化炭化水素は取扱いが困難であったり、環境への排出を防ぐために大がかりな装置が必要となりコスト上昇を招く、といった問題がある。一方、トルエン等の非ハロゲン系溶媒中での重合も可能ではあるが、モノマーによりその適正な極性は非常に微妙な調整が必要であり、反応性の異なる2種以上のモノマーを連続して重合する条件を設定することは非常に困難である。

【0004】

一方、3種類以上のブロックを持つブロック共重合体は、その重合体ブロックの種類及び分子量等を調整することにより、2種類のブロックを持つ重合体よりもより広範な物性調整が可能である。しかし、このようなブロック共重合体を製造することは、上記のような理由により2種類のブロックを持つ重合体よりもさらに困難である。

【0005】

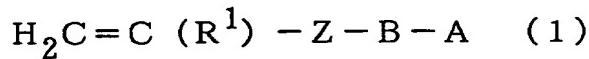
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々な重合体とカチオン重合ポリマーとの3つ以上の重合体ブロックを持つブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式1：



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素基、Zは2価の有機基、A及びBはそれぞれ重合体ブロックを表す。)

で表されるブロック共重合体(I)をリビングカチオン重合系に添加して製造されるブロック共重合体である。

【0007】

このブロック共重合体(I)は、好適には制御ラジカル重合、更に好ましくは、リビングラジカル重合により重合され、末端基は、その開始剤、様々な官

能基変換により導入される。また、このブロック共重合体（I）は分子量分布が狭いなどの特徴も持つ。

ブロック共重合体（I）を添加するリビングカチオン重合については特に限定されないが、イソブチレン系モノマーを重合することが好ましい。

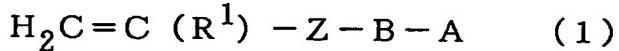
【0008】

また、本発明のブロック共重合体は、熱可塑性エラストマーや耐衝撃性改良材として利用される。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明は、一般式1：



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基、Zは2価の有機基、A及びBはそれぞれ重合体ブロックを表す。)

で表されるブロック共重合体（I）をリビングカチオン重合系に添加して製造されるブロック共重合体である。

【0010】

一般式1において、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基であり、具体的には以下のような基が例示される。

- $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、
 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

、

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$
 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ 、
 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$

(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、水素原子が好ましい。

【0011】

ブロック共重合体（I）のZ基は、2価の有機基であり、特に限定されず、

本明細書中で記述される様々なアルケニル基導入法によって決定される。

<モノマー>

本発明のブロック共重合体(I)の重合体ブロックA及びBは限定されないが、ビニル系重合体が好ましい。構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tetrahydro-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオ

ロエチレン、パーカルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。また、各重合体ブロックは幾つかのモノマーの共重合体であっても構わない。

【0012】

本発明のブロック共重合体（I）は、特に制限はないが、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が好ましくは1.8以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、最も好ましくは1.3以下である。

本発明のブロック共重合体（I）の数平均分子量は特に制限はないが、500～100000の範囲が好ましく、3000～40000がさらに好ましい。

ブロック共重合体（I）のガラス転移点は、製造されるブロック共重合体の物性等から25℃以上であることが好ましい。

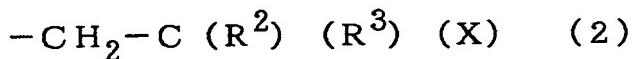
<ブロック共重合体（I）の製造法>

ブロック共重合体（I）を製造する方法としては特に限定されないが、制御

ラジカル重合を用いることが好ましい。制御ラジカル重合としては、連鎖移動剤を用いる重合や近年開発されたリビングラジカル重合が挙げられ、後者が重合の制御の点から好ましい。

【0013】

ブロック共重合体(I)の末端にアルケニル基を導入する方法は、特に限定されないが、アルケニル基を持つ開始剤を用いてリビングラジカル重合を行う方法や、連鎖移動剤を用いる重合やリビングラジカル重合等により製造される一般式2:



(式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

で表される末端構造を有するビニル系重合体のハロゲン基をアルケニル基含有置換基に変換することにより製造する方法、リビングラジカル重合系においてその成長末端と反応しうる基とアルケニル基を持つ化合物を添加する方法等が挙げられる。

【0014】

ここで、本発明における「ビニル系モノマーのビニル基に結合した基」の意味について説明する。

本発明のビニル系モノマーは、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ [式中、 R^2 、 R^3 は、同一又は異なって、1価の有機基又は水素原子、ハロゲン原子等の1価の無機基を表す。] で表される化合物である。そして本発明は、ビニル系モノマーの重合反応により形成された重合体の末端部分の反応をおこなうことにより、末端にアルケニル基を導入するというものである。

【0015】

したがって、上記一般式2の $-\text{CH}_2(\text{R}^2)(\text{R}^3)-$ で表される部分はビニル系モノマーに由来し、それ故、 R^2 、 R^3 を「ビニル系モノマーのビニル基に結合した基」ということができる。

一般式2を末端に有する重合体を製造する連鎖移動剤を用いる重合としては

、ハロゲン化物を連鎖移動剤（テローゲン）として用いる重合が挙げられる。ハロゲン化物として、四塩化炭素や四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等が用いられる。ただし、この連鎖移動剤を用いた方法では、原理的にモノマーの添加によりブロック共重合体を合成することは困難であるため、この重合法を利用する場合は、この重合の生成物を開始剤として用いてリビングラジカル重合を実施するなどの方法が必要となる。

<リビングラジカル重合>

リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体（J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943）やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの（Macromolecules, 1994, 27, 7228）、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization: AT RP）などがあげられる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合が好ましい。原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される。（例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照）。これらの方針によると一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量

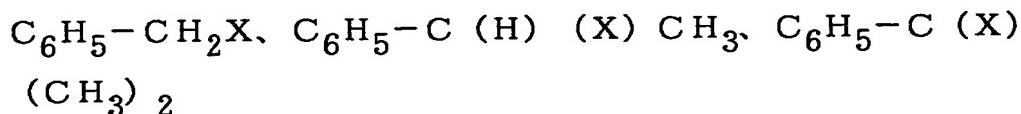
分布の狭い ($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$) 重合体が得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0016】

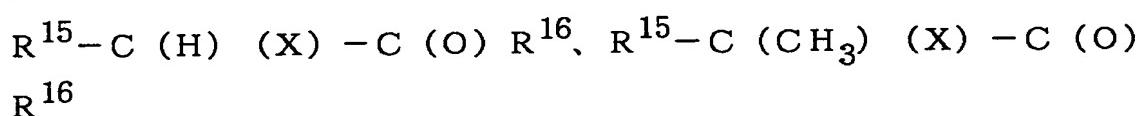
原子移動ラジカル重合を含むリビングラジカル重合が以上のような性質を持つことから、最初の重合体ブロックの重合の後に、第二のブロックを構成するモノマーを添加することにより、ブロック共重合体を製造することが可能である。また、末端官能基の制御も可能であるため、重合体ブロック同士の結合によりブロック共重合体(I)を製造することも可能である。

<原子移動ラジカル重合開始剤>

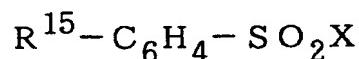
原子移動ラジカル重合法において用いられる有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^{15} は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、 R^{16} は炭素数1～20の一価の有機基を表す。)



(上記の各式において、 R^{15} は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0017】

また、重合を開始するもの以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、またはハ

ロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端に官能基が導入された重合体が得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基等が挙げられる。これらの官能基を持つ開始剤から製造されたブロック共重合体に対し、後に述べる各種の方法によりアルケニル基を導入してブロック共重合体(I)を製造し、リビングカチオン重合系に添加すると様々な官能基を末端に持つブロック共重合体が容易に得られる。

【0018】

アルケニル基を有する開始剤を用いると、アルケニル基を末端に有するブロック共重合体(I)が容易に得られる。アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に制限はないが、例えば、一般式8に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^{20} は水素、またはメチル基、 R^{21} 、 R^{22} は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{23} は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-(ケト基)$ 、または $\circ-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{24} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

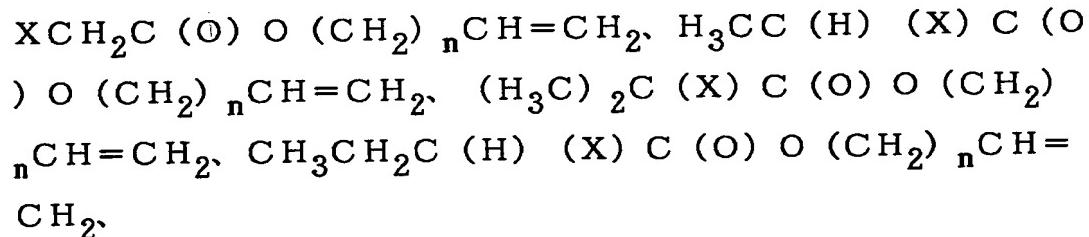
これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基等と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

【0019】

置換基 R^{21} 、 R^{22} の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^{21} と R^{22} は他端において連結して環状骨格を形成していくよく、そのような場合、 $-R^{21}-R^{22}-$ は例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$
 CH_2- 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$
 CH_2- 、等が例示される。

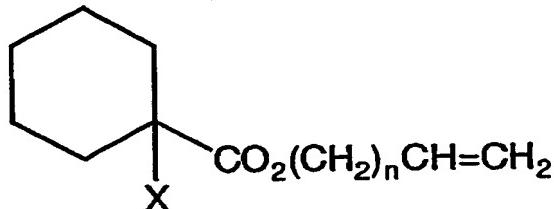
【0020】

一般式8で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



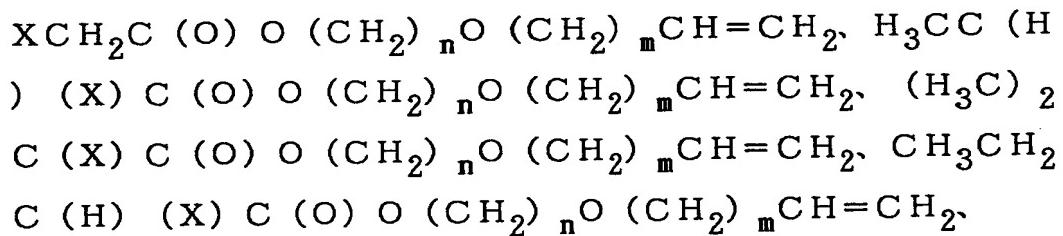
【0021】

【化3】



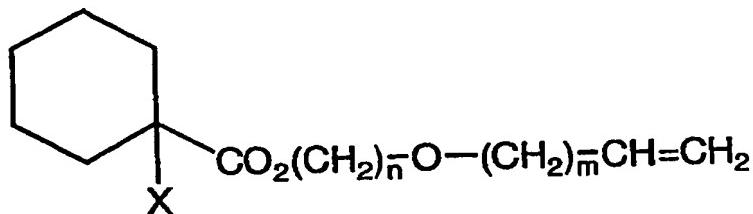
【0022】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



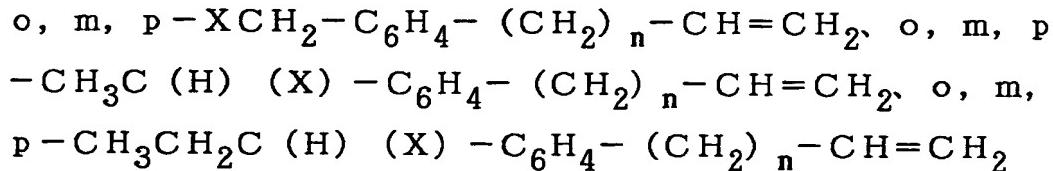
【0023】

【化4】

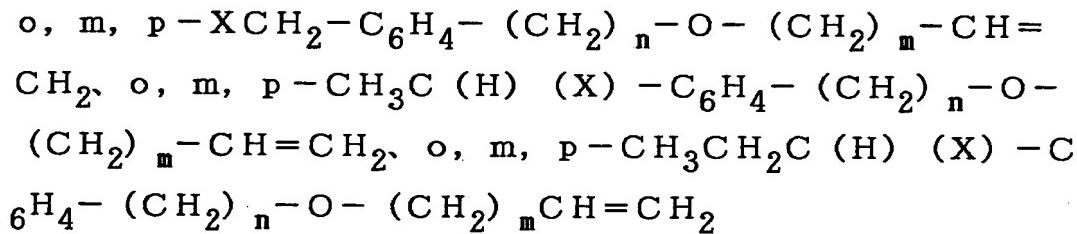


【0024】

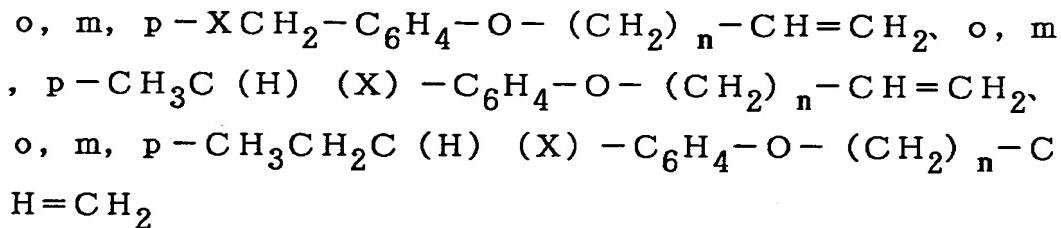
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



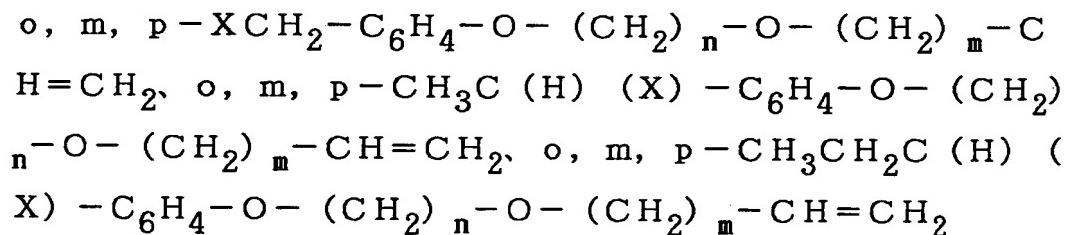
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

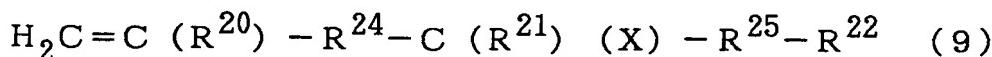


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式9で示される化合物が挙げられる。



(式中、R²⁰、R²¹、R²²、R²⁴、Xは上記に同じ、R²⁵は、直接結合、-C

(O) O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R^{24} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでいても良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{25} としてC(O)基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^{24} が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{25} としてはC(O)基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0025】

一般式9の化合物を具体的に例示するならば、

$CH_2=CHCH_2X$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH_2X$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH_3$ 、 $CH_2=CHC(X)(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)C_2H_5$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)C_6H_5$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH_2C_6H_5$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_8C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$

（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基）

等を挙げることができる。これらの内では、コスト及び入手の容易さ等から塩化アリル及び臭化アリルが好ましい。

【0026】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば

○-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X, ○-,

m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)
)

等である。

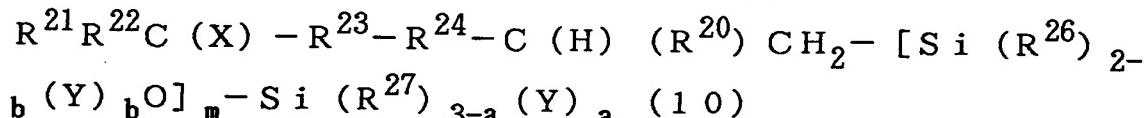
【0027】

アルケニル基を持つ開始剤の場合、その開始剤のオレフィンも重合末端と反応する可能性があるため、重合条件には注意が必要である。

また、アルケニル基を持つ開始剤から製造された重合体はそれ自身がブロック共重合体(I)となるが、成長末端も保持している。この成長末端はラジカル重合の成長末端としてだけでなく、このブロック共重合体(I)が添加されるリビングカチオン重合の開始剤と成りうる場合がある。この場合、本発明の狙いとする重合体同士の結合以外に、望まざる重合反応が起こる可能性がある。これを避けるために、この成長末端(多くの場合、ハロゲン基)を、アルカリ処理などで除去しても構わない。

【0028】

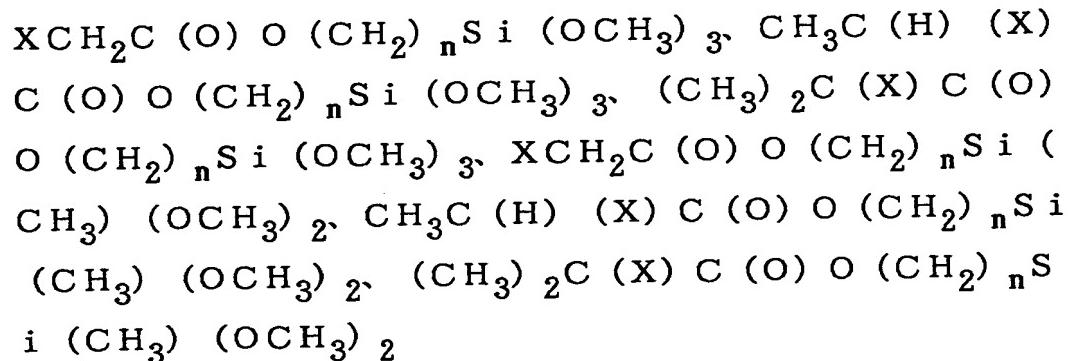
架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式10に示す構造を有するものが例示される。



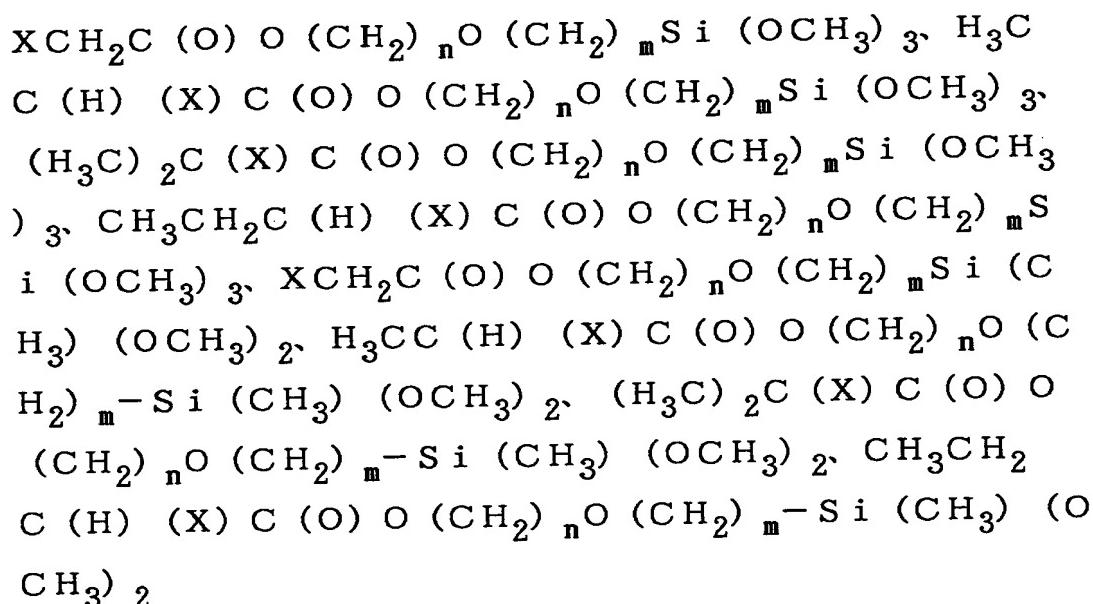
(式中、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、Xは上記に同じ。R²⁶、R²⁷いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または(R')₃SiO-(R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R²⁶またはR²⁷が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0

, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする)

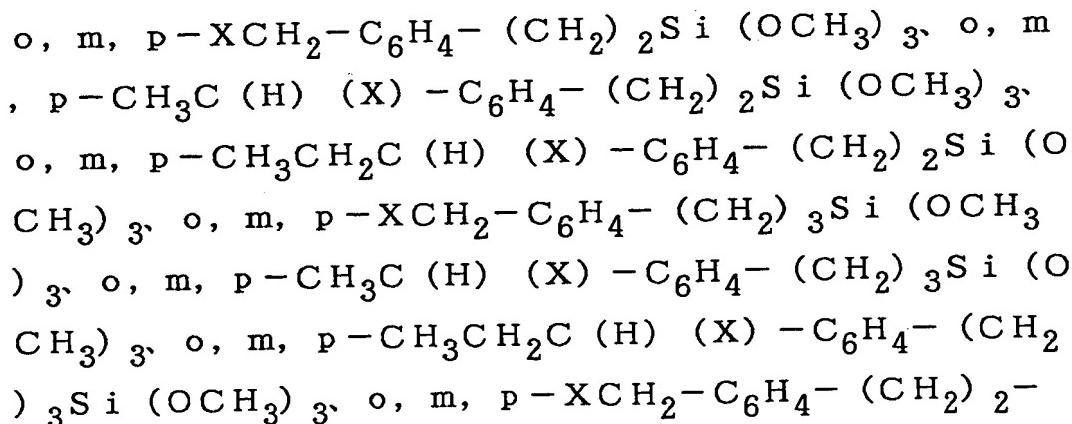
一般式10の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

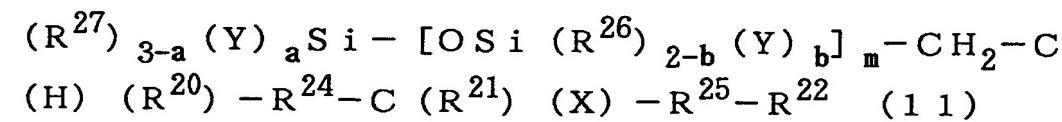


O- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃ o, m, p-CH₃C (H) (X) - C₆H₄- (CH₂)₂-O- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃ o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X) - C₆H₄- (CH₂)₂-O- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃ o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃ o, m, p-CH₃C (H) (X) - C₆H₄-O- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃ o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X) - C₆H₄-O- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃ o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O- (CH₂)₂-O- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃ o, m, p-CH₃C (H) (X) - C₆H₄-O- (CH₂)₂-O- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃ o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X) - C₆H₄-O- (CH₂)₂-O- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

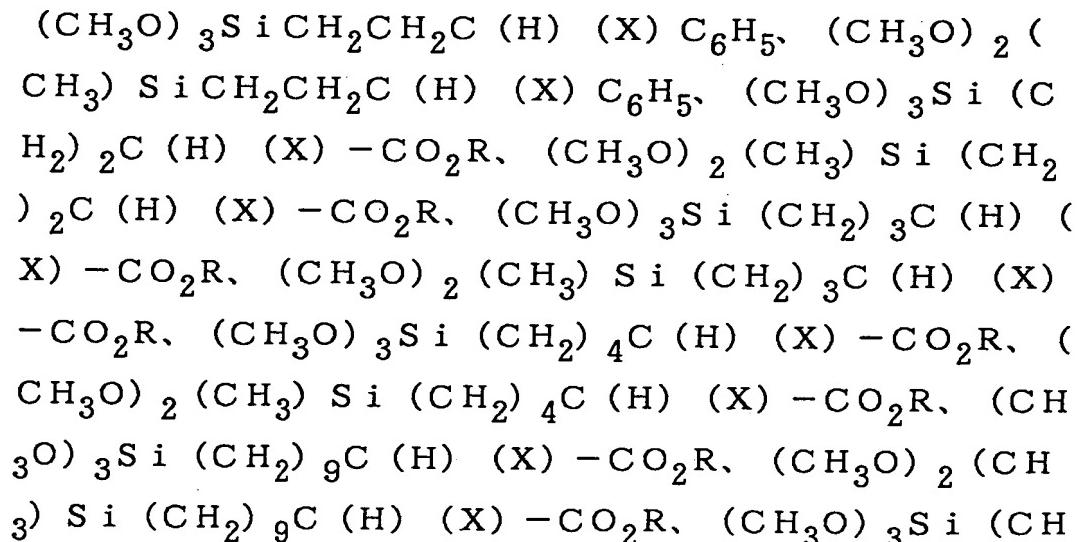
等が挙げられる。

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式11で示される構造を有するものが例示される。



(式中、R²⁰、R²¹、R²²、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、



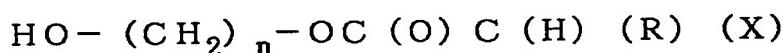
$\text{2)} \text{ }_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)$
 $\text{3C(H)(X)-C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C(H)(X)}$
 $)-\text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C(H)(X)-}$
 C_6H_5

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基)

等が挙げられる。

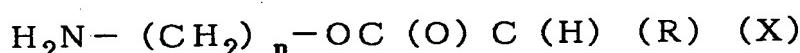
【0029】

ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

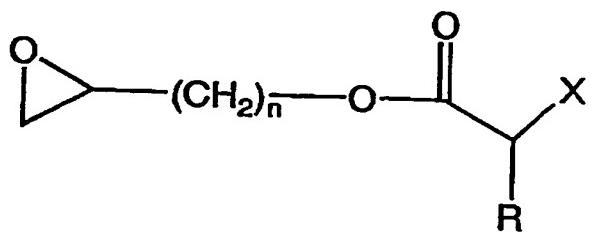


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

【0030】

【化5】



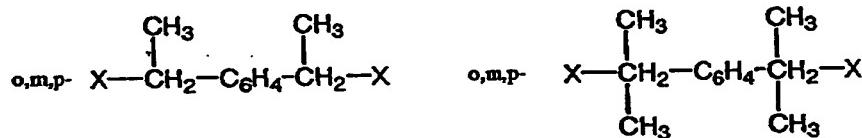
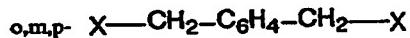
【0031】

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、 n は1～20の整数)

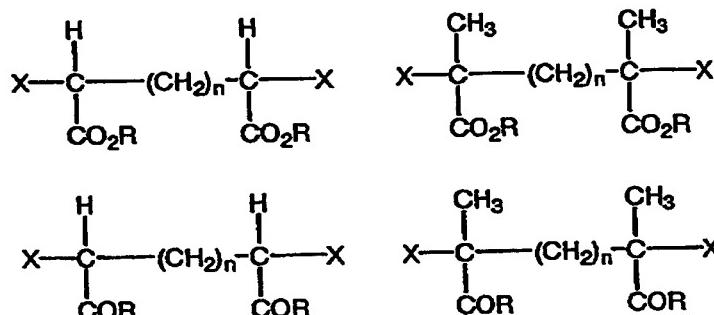
一般式2の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためにには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

【0032】

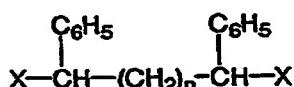
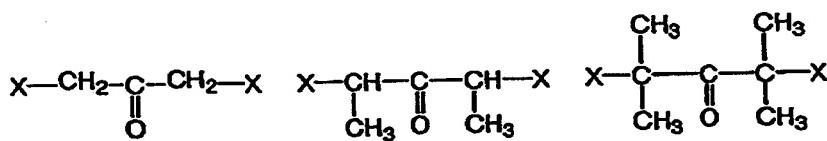
【化6】



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



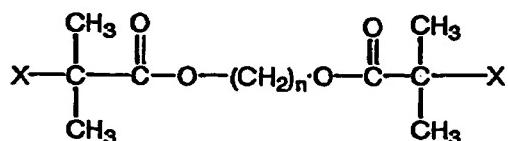
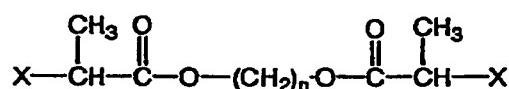
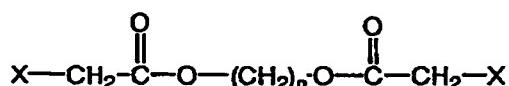
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



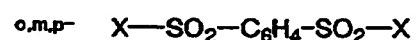
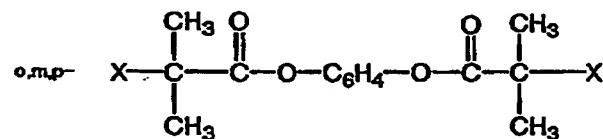
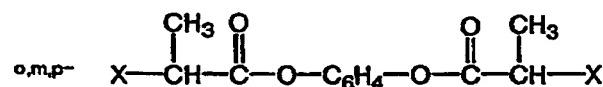
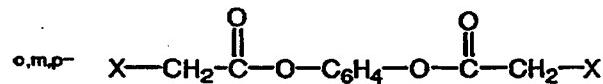
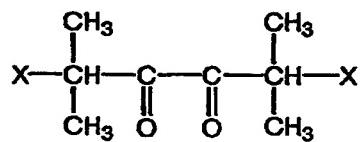
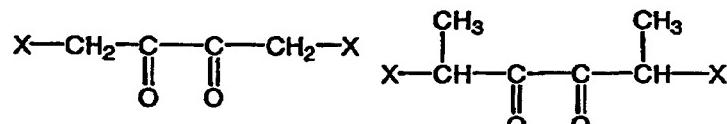
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

【0033】

【化7】



(式中、nは0~20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【0034】

等があげられる。

<モノマー>

本発明の制御ラジカル重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に述べたものを用いることができる。

<触媒>

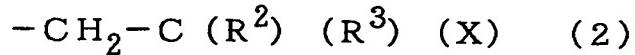
上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、1価及0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレントリアミン(TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスфин錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスфин錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスфин錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

<溶媒、温度>

上記原子移動ラジカル重合は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、50～150℃の範囲である。

<末端変換方法>

上記のような方法等により製造された一般式2：



(式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

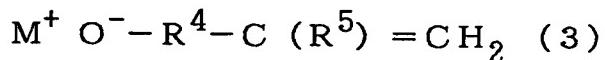
で表される末端構造を有するビニル系重合体のハロゲン基をアルケニル基含有置換基に変換することによっても、アルケニル基を末端に有するブロック共重合体(I)が製造される。

【0035】

この変換方法は特に限定されないが、以下のような方法が例示される。

<オキシアニオン置換>

ブロック共重合体(I)は、一般式3：



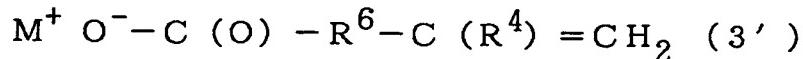
(式中、 R^4 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^5 は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。)

で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで、一般式2の末端ハロゲンを置換することによって製造することができる。

以下に、アルケニル基含有オキシアニオンによる置換法について詳述する。

【0036】

上記アルケニル基含有オキシアニオンを表す一般式3において、 R^4 及び R^5 は、上記のものと同じ置換基であり、これらの具体例としては、上で例示したもののが全て使用できる。特に、 R^4 が、 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^6-$ で表される場合には、上記一般式3は、上記一般式3'で表される。



上記一般式3において、 M^+ は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンと

しては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。上記4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。

【0037】

上記一般式3で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの前駆体としては、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{OH}$ (nは、2~20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{(CH}_2)_2-\text{O}$
 H 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C(O)}-\text{O}-\text{(CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C(O)}-\text{O}-\text{(CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 等が挙げられる。

【0038】

更に、上記一般式3で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの前駆体として、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C(O)}-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C(O)}-\text{O}$
 H 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C(O)}-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{C(O)}-\text{OH}$ (nは、2~20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{OC(O)}-\text{(CH}_2)_m-\text{C(O)}-\text{OH}$ (m及びnは、同一又は異なるて、0~19の整数を表す。)、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4-\text{C(O)}-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C(O)}-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{OC(O)}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C(O)}-\text{OH}$ (nは、0~13の整数を表す。)等も挙げられる。

これらは、上記一般式3'で表すことができる化合物である。

【0039】

上記前駆体を塩基と作用させることによって、上記一般式3で表されるアルケニル基含有オキシアニオンを調製することができる。上記塩基としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。上記塩基の使用量は、上記前駆体に対して、0.5～5当量、好ましくは0.8～1.2当量である。

【0040】

上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0041】

上記一般式3で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの具体的な製法について、更に説明する。例えば、前駆体として、o-, m-, p-H₂C=C H-CH₂-C₆H₄-OHを使用する場合であれば、不活性ガス雰囲気下の反応容器に、塩基、例えば、カリウム-tert-ブトキシドを仕込み、ジメチルアセトアミド等の溶媒中で懸濁分散させる。この分散液中に上記アリルフェノールを等モル加え、室温～70℃で30分～1時間反応させることにより、酸性プロトンがカリウムに置換されたアルケニル基含有オキシアニオンが得られる。

【0042】

M⁺が4級アンモニウムイオンであるアルケニル基含有オキシアニオンは、上記前駆体にアルキルアミン又はピリジン系化合物を直接作用させることにより得られるが、上記のような方法でM⁺がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによっても得られる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0043】

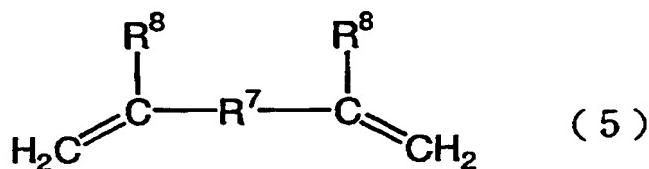
上記のような方法で調整される一般式3のアルケニル基含有オキシアニオンを、一般式2の末端構造を有するビニル系重合体と反応させることにより、一般式1で表される基を主鎖末端に有する重合体(I)を得ることができる。この反応は、既に述べた溶媒中、0～150℃で行うことができる。一般式3のアルケニル基含有オキシアニオンの使用量は、一般式2の末端構造に対して、1～5当量であり、好ましくは1～1.2当量である。

<非共役ジエン>

一般式1の構造を末端に持つブロック共重合体(I)は、種々のリビングラジカル重合によりブロック共重合体を重合中あるいは重合終了後に、一般式5
:

【0044】

【化8】

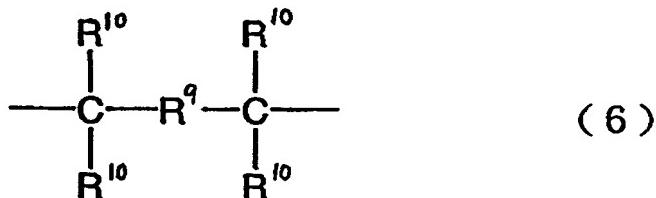


【0045】

{R⁷は炭素数1~20のアルキル基あるいは一般式6:

【0046】

【化9】



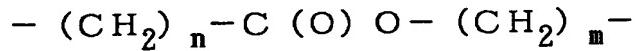
【0047】

(上の式中、R⁹は酸素原子、窒素原子あるいは炭素数1~20の有機基、R¹⁰は水素原子あるいはメチル基であり同じでも異なっていてもよい)
 の構造を持つ基であり、且つ、R⁸は水素原子あるいはメチル基である}
 で示される化合物を添加することによっても製造できる。

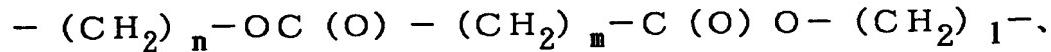
一般式5において、R⁷の具体例としては、

- (CH₂)_n- (nは1~20の整数)、 -CH(CH₃)-, -C
 H(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(CH₂CH
 3)-、 -C(CH₂CH₃)₂-、 -CH₂CH(CH₃)-、 - (C
 H₂)_n-O-CH₂- (nは1~19の整数)、
 -CH(CH₃)-O-CH₂-、 -CH(CH₂CH₃)-O-CH₂-、
 -C(CH₃)₂-O-CH₂-、 -C(CH₃)(CH₂CH₃)-O-
 CH₂-、 -C(CH₂CH₃)₂-O-CH₂-、 - (CH₂)_n-O-
 (CH₂)_m-

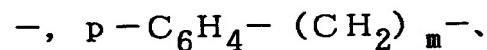
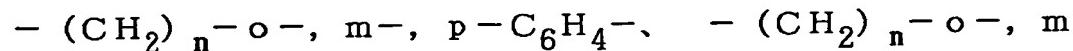
(m、nは1~19の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 20$)、



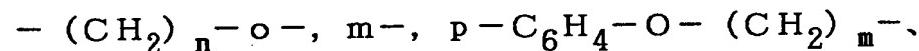
(m、nは1~19の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 20$)、



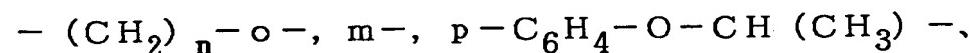
(lは0~18の整数、m、nは1~17の整数、ただし $2 \leq l+m+n \leq 18$)、



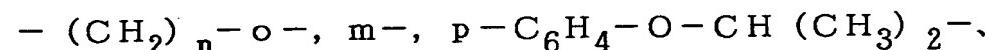
(mは0~13の整数、nは1~14の整数、ただし $1 \leq m+n \leq 14$)、



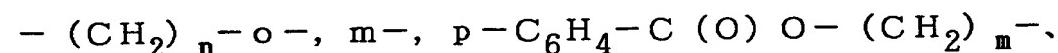
(mは0~13の整数、nは1~14の整数、ただし $1 \leq m+n \leq 14$)、



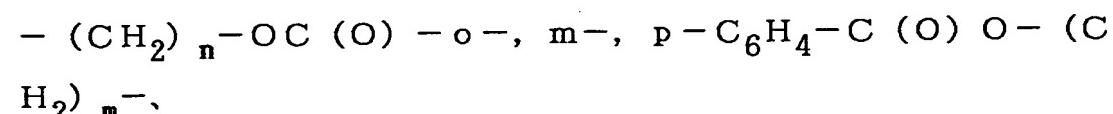
(nは1~12の整数)、



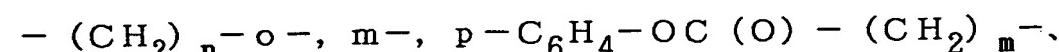
(nは1~11の整数)、



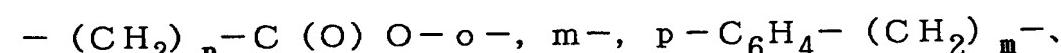
(m、nは1~12の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 13$)、



(m、nは1~11の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 12$)、



(m、nは1~12の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 13$)、



(m、nは1~11の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 12$)、

等が挙げられる。

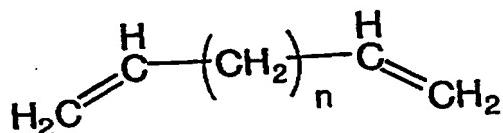
【0048】

R^8 については水素原子あるいはメチル基であるが、水素原子が好ましい。

R^7 が炭素数1~20のアルキル基である場合、その構造に制約はないが、以下のものが例示される。

【0049】

【化10】



【0050】

原料入手の容易さから、nは2、4、6のものが好ましい。

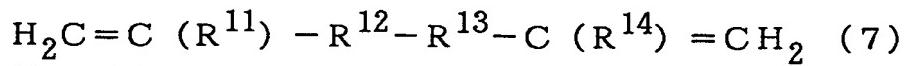
リビングラジカル重合の重合中および終点において、一般式5で表されるアルケニル基を2つ持つ化合物を過剰量添加することが好ましい。重合の終点とは、单量体の好ましくは80%以上が反応した時点、さらに好ましくは90%以上が反応した時点である。

＜アルケニル基含有モノマー＞

ブロック共重合体(I)は、リビングラジカル重合による重合中あるいは重合終了後に、ラジカル重合性の高いアルケニル基とラジカル重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を添加することによっても製造できる。

【0051】

ラジカル重合性の高いアルケニル基とラジカル重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物は特に限定されないが、一般式7で示される化合物が挙げられる。



(式中、R¹¹、R¹⁴は水素またはメチル、R¹²は-C(O)O-(エステル基)、またはortho-、meta-、para-フェニレン基、R¹³は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

リビングラジカル重合により重合中重合体を製造し、さらに、上記の重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物をモノマーとして反応させる。リビングラジカル重合では、重合末端は重合活性を保持しており、新たにビニル系モノマーを添加すれば、再び重合が進行する。従って、重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル

基を併せ持つビニル系モノマーを添加すれば、重合活性なアルケニル基部分にラジカル付加反応が起こり、他のアルケニル基は未反応のまま残って、末端にアルケニル基を有する重合体が得られるわけである。このようなモノマーは、重合が終了して重合体を単離してから、触媒とともに添加して新たに反応させてもよいし、重合の途中で（in-situ）添加して反応させてもよい。後者の場合、重合のモノマー転化率は高いほどよく、好ましくは80%以上である。80%以下であると、アルケニル基が分子末端ではなく、側鎖に分布し、硬化物の機械特性を損なうことになる。

【0052】

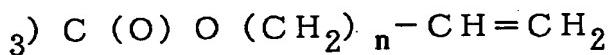
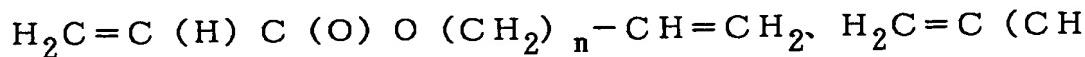
この際、このような重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物は、重合末端の数（リビング重合であるので、開始剤の開始点の数にほぼ等しい）と等しい量を添加すれば、原理的にすべての末端に一つずつのアルケニル基が導入されることになるが、全末端にアルケニル基を確実に導入するためには、過剰量、具体的には、末端の数に対し、1~5倍用いるのがよい。5倍より多く用いると重合体の末端に高密度でアルケニル基が導入されることになり、硬化物物性上好ましくない。

【0053】

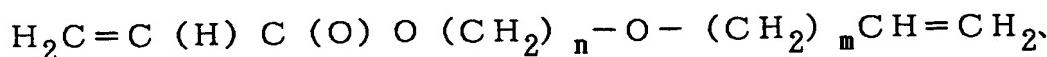
一般式7において、R¹²がエステル基のものは（メタ）アクリレート系化合物、R¹²がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。一般式7におけるR¹³としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基、O-, m-, p-フェニレン基、ベンジル基等のアラルキル基、-CH₂CH₂-O-CH₂-や-O-CH₂-等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

【0054】

これらの中でも、入手が容易であるという点から、



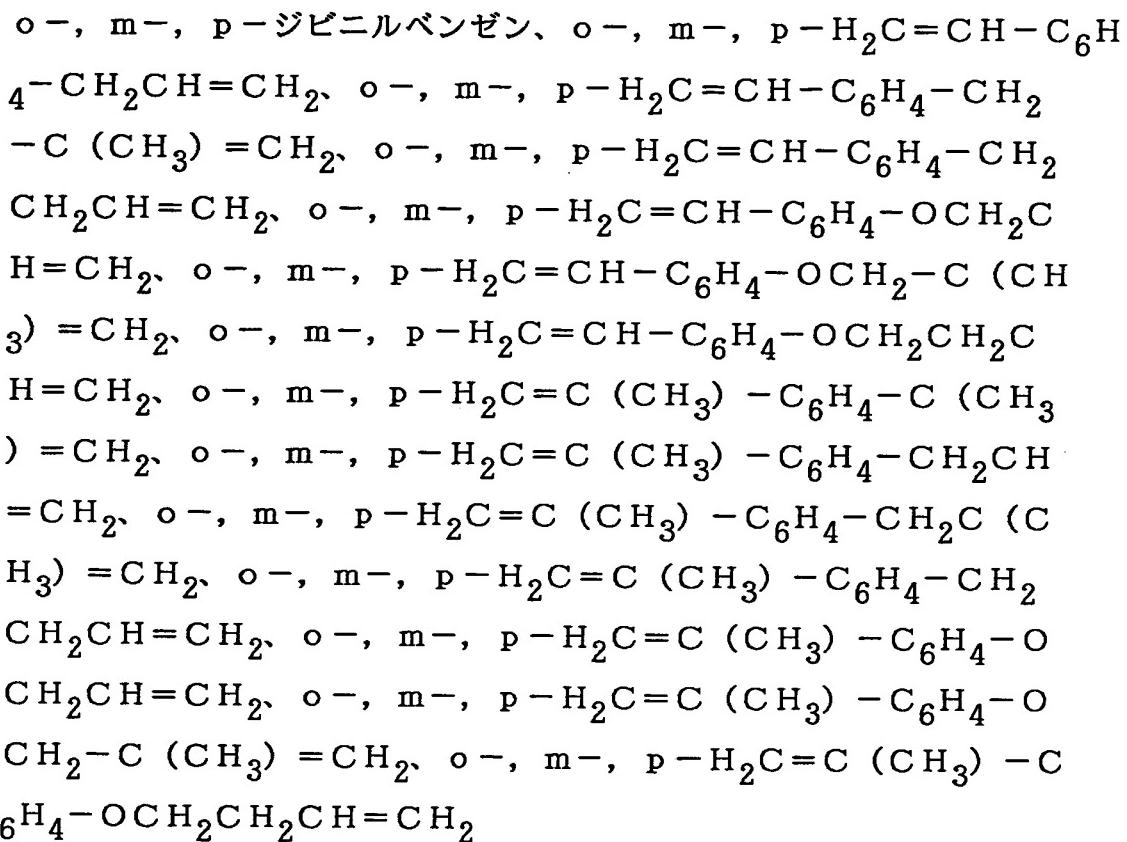
(上記の各式において、nは0~20の整数)





2

(上記の各式において、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

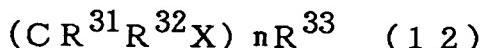


(ただし、上記化学式中、 C_6H_4 はフェニレン基を示す。)

が好ましい。

<リビングカチオン重合>

本発明において、上述したブロック共重合体(I)を添加することにより目的のブロック共重合体を製造するリビングカチオン重合は、下記一般式12で表わされる化合物の存在下に、カチオン重合性单量体を重合させるものである。



(式中Xはハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシ基またはアシロキシ基から選ばれる置換基、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ水素原子または炭素数1~6の1価炭化水素基で R^{31} 、 R^{32} は同一であっても異なっていても良く、 R^{33} は多価芳香族炭化水素基または多価脂肪族炭化水素基であり、nは1~6の自然数を示

す。)

<モノマー>

本発明のリビングカチオン重合に用いられるモノマーは特に限定されないが、脂肪族オレフィン類、芳香族ビニル類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、 β -ピネン、アセナフチレン等の単量体が例示できる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用される。以下にモノマーの具体例を例示するが、これらの内では、生成する共重合体の物性面からイソブチレンが好ましい。

【0055】

脂肪族オレフィン系単量体としては、イソブチレン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキセン、オクテン、ノルボルネン等が挙げられる。

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -、 m -又は p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 α -メチル- α -メチルスチレン、 α -メチル- m -メチルスチレン、 α -メチル- p -メチルスチレン、 β -メチル- α -メチルスチレン、 β -メチル- m -メチルスチレン、 β -メチル- p -メチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 α -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 α -、 m -又は p -クロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、 α -クロロ- α -クロロスチレン、 α -クロロ- m -クロロスチレン、 α -クロロ- p -クロロスチレン、 β -クロロ- α -クロロスチレン、 β -クロロ- m -クロロスチレン、 β -クロロ- p -クロロスチレン、 α -クロロ- p -クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 α -、 m -又は p - t -ブチルスチレン、 α -、 m -又は p -メトキシスチレン、 α -、 m -又は p -クロロメチルスチレン、

○一、m-又はp-ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

【0056】

ジエン系单量体としては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。

ビニルエーテル系单量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-、イソ)プロピルビニルエーテル、(n-、sec-、tert-、イソ)ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。

【0057】

シラン化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

<開始剤>

上記一般式12で表わされる化合物は開始剤となるものでルイス酸等の存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式12の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

【0058】

(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]、1, 4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 4- $C_1(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 3- $C_1(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]、1, 3, 5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベン

ゼン [1, 3, 5-(C₁C(CH₃)₂)₃C₆H₃]、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン[1, 3-(C(CH₃)₂C₁)₂-5-(C(CH₃)₃)C₆H₃]、

これらの中でも特に好ましいのはビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[C₆H₄(C(CH₃)₂C₁)₂]である[なおビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、ビス(α -クロロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれる]。これは2官能開始剤であり、これから重合を開始すると両末端が成長末端となる重合体が得られ、ブロック共重合体(I)と反応させることにより、容易にABCBA型のブロックコポリマーが得られる。

<触媒>

イソブチレン系ブロック共重合体の重合に際し、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、TiCl₄、TiBr₄、BCl₃、BF₃、BF₃·OEt₂、SnCl₄、SbCl₅、SbF₅、WC₁₆、TaCl₅、VC₁₅、FeCl₃、ZnBr₂、AlCl₃、AlBr₃等の金属ハロゲン化物；Et₂AlCl、EtAlCl₂等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、TiCl₄、BCl₃、SnCl₄が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する单量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式1/2で表される化合物に対して0.1~1.00モル当量使用することができ、好ましくは1~60モル当量の範囲である。

<電子供与体成分>

イソブチレン系ブロック共重合体の重合に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピ

リジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

【0059】

各成分の使用量は目的とする重合体の特性によって適宜設計することが可能である。まずイソブチレン系单量体及びイソブチレンとは別種のカチオン重合性单量体と一般式12で表わされる化合物のモル当量関係によって、得られる重合体の分子量が決定できる。通常得られるブロック共重合体の数平均分子量が20,000~500,000程度になるように設定される。

<重合条件>

本発明は必要に応じて溶剤中で行うことができ、このような溶剤としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約なくどれでも使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、n-プロピルクロライド、n-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。これらの中では、トルエン混合溶媒が、環境に対する安全性と重合物性等から好ましい。また、炭素数3~8の1級及び/又は2級のモノハロゲン化炭化水素も好適に使用できる。この具体例としては、例えば、1-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2,2-ジメチルブタン、1-クロロ-3,3-ジメチルブタン、1-クロロ-2,3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-

3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタン、クロロベンゼン等が使用でき、これらは1種又は2種以上を組み合わせて使用できる。これらの中でも、イソブチレン系ブロック共重合体の溶解度、分解による無害化の容易さ、コスト等のバランスから、1-クロロブタンが好ましく使用できる。

【0060】

これらの溶剤は、ブロック共重合体を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせて使用される。

溶剤の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が1～50wt%、好ましくは5～35wt%となるように決定される。

【0061】

実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えば-100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は-30℃～-80℃である。

<ブロック共重合体(I) 添加>

ブロック共重合体(I)のリビングカチオン重合系への添加時期は特に限定されないが、重合終期が好ましい。また、ブロック共重合体(I)はその製法によっては末端にカチオン活性なハロゲン基を持つものがある。例えば、アリルハライドを開始剤として原子移動ラジカル重合を行い、ブロック共重合体(I)を製造した場合が挙げられる。この場合には、この部分からカチオン重合が開始する可能性があるので、それを嫌う場合にも、添加は重合終期でモノマーがほとんどない状態が好ましい。

【0062】

ブロック共重合体(I)を添加する量は、特に限定されないが、リビングカチオン重合の成長末端の数と、ブロック共重合体(I)の一般式1で示される

末端の数が一致することが好ましい。

ブロック共重合体(I)の添加は、そのまま添加しても構わないし、リビングカチオン重合に悪影響を与えない溶媒に溶解して添加しても構わない。

<生成物>

生成するブロック共重合体の構造は特に限定されず、添加するブロック共重合体(I)の構造、リビングカチオン重合により製造される重合体の構造により決定される。これらの中では、一般式1において、重合体ブロックAおよびBが、それぞれ、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体、アクリロニトリル系重合体から選ばれることができ、更に、重合体ブロックAがスチレン系重合体、重合体ブロックBがアクリル系重合体；重合体ブロックAがメタクリル系重合体、重合体ブロックBがアクリル系重合体；重合体ブロックAがメタクリル系重合体、重合体ブロックBがスチレン系重合体であることが好ましい。そして、これらのブロック共重合体(I)を添加するリビングカチオン重合系がポリイソブチレン系の重合系であることが好ましく、更にはその重合系が2官能開始剤から開始されていて、生成物がABCBA型重合体となることが好ましい。

<用途>

<熱可塑エラストマー>

本発明の製法により得られるブロック共重合体は、既存のスチレン系エラストマーと同等の用途に使用できる。具体的には、樹脂やアスファルトの改質用途、樹脂とブロック体とのコンパウンド用途（必要に応じて可塑剤や充填材、安定剤等を加えてもよい）、熱硬化性樹脂の収縮防止剤、粘・接着剤、制振材のベースポリマーとして使用することができる。具体的な応用分野としては、自動車の内装・外装部品、電気・電子分野、食品の包装用フィルムやチューブ、医薬・医療用容器やシール性物品等が挙げられる。

<耐衝撃性改良材>

また、本発明の製法により得られるブロック共重合体は、それ自身でも耐衝撃性を有する樹脂として成形材料となりうるが、種々の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂と混合して用いるところらの樹脂に高度の耐衝撃性を付与できる

耐衝撃性改良剤となりうる。このほか、加工性改良剤、相溶化剤、艶消し剤、耐熱性改良剤などとして使用できる。また、イソブチレン系重合体に基づくガスバリヤ性向上も期待できる。

【0063】

本発明のブロック共重合体を添加して耐衝撃性を改良しうる熱可塑性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂の混合物、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル系单量体70~100重量%とこれらのビニル系单量体と共に重合可能なたとえばエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどの他のビニル系单量体および(または)ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン系单量体など0~30重量%とを重合して得られる単独重合体または共重合体、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の混合物などをあげることができるが、これらに限定されることなく、熱可塑性樹脂樹脂が広く使用可能である。特にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂などが耐候性、耐衝撃性などの特徴を出しやすく好ましい。

【0064】

本発明のブロック共重合体を各種樹脂に添加する方法としては、バンパリミキサー、ロールミル、二軸押出機等の公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法をあげることができる。押出賦形されたペレットは、幅広い温度範囲で成形可能であり、成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機などが用いられる。

【0065】

さらに、この樹脂組成物には、必要に応じて耐衝撃性改良剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などを配合し得る。具体的には、メチルメタクリレート-ブタジエン-ステレン共重合体(MBS樹脂)、アクリル系グラ

フト共重合体、アクリルシリコーン複合ゴム系グラフト共重合体などの耐衝撃性改良剤；トリフェニルホスファイトなどの安定剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテルなどの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃剤；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス繊維、アスペスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなどの充填剤などがあげられる。

【0066】

【発明の効果】

本発明によれば、リビングカチオン重合による重合系にアルケニル基を末端に有するブロック共重合体を添加することにより、容易にこれらの重合体が結合したブロック共重合体が得られる。また、添加されるブロック共重合体を制御ラジカル重合により製造することにより、結合する重合体ブロックの分子量がよく制御されたブロック共重合体が得られる。本特許で製造されるブロック共重合体は、そのブロックの種類及び分子量を容易に制御できるため、物性のコントロールが容易である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々なブロック共重合体とカチオン重合ポリマーとのブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、少なくとも一つの末端にアルケニル基を有するブロック共重合体(I)をリビングカチオン重合系に添加することにより3つ以上の重合体ブロックを持つブロック共重合体が容易に製造される。更に、該ブロック共重合体(I)は制御ラジカル重合を利用することにより、容易に分子量が制御されて製造され、結果として、結合する重合体ブロックの分子量がよく制御されたブロック共重合体が得られる。

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】 申請人
【識別番号】 000000941
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

特平10-147809

出願人履歴情報

識別番号 [00000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社